

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 5 日  
Date of Application:

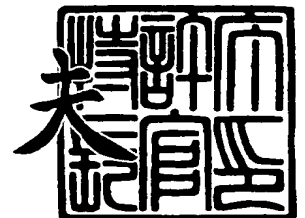
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 0 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 7 0 5 9 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04627

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 伊藤 維成

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085279

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西元 勝一

    【電話番号】 03-3357-5171

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100099025**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福田 浩志**【電話番号】** 03-3357-5171**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006839**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800120**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マイクロカプセル組成物およびそれを用いた感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性水素を有する化合物とイソシアネート化合物とを重合して形成されるポリウレタンおよび／またはポリウレア壁を有するマイクロカプセルを含有するマイクロカプセル組成物であって、4 族の遷移元素化合物を含有することを特徴とするマイクロカプセル組成物。

【請求項 2】 前記 4 族の遷移元素化合物は、前記マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロカプセル組成物。

【請求項 3】 前記 4 族の遷移元素化合物は、少なくともチタン化合物およびジルコニウム化合物のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のマイクロカプセル組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のマイクロカプセル組成物を用いて形成した感熱記録層を有することを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料等の記録材料に利用することができるマイクロカプセル組成物、およびこれを用いた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ファクシミリやプリンター等の記録媒体として普及している感熱記録材料は、主として支持体上に電子供与性染料前駆体の固体分散物を塗布乾燥させた材料を使用している。電子供与性染料前駆体を使用した記録方式は、材料も入手し易くかつ高い発色濃度や発色速度を示すとの利点を有するが、記録後の保存条件や加熱あるいは溶剤等の付着により発色し易く、記録画像の保存性や信頼性に問題があり、多くの改良が検討されてきた。

【0003】

記録画像の保存性を改善するための一つの方法として、電子供与性染料前駆体

をマイクロカプセル中に内包し、記録層中で顕色剤と該染料前駆体とを隔離することにより、画像の保存性を高める方式が提案されている。この方式によって高い発色性と画像安定性とを得ることができる。

#### 【0004】

上記以外の感熱記録材料としては、ジアゾニウム塩化合物を利用した、いわゆるジアゾ型の感熱記録材料も研究されている。このジアゾニウム塩化合物は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（カプラー）と反応して染料を形成するものであるが、同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失うものである。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させることができる光定着型感熱記録材料が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。

#### 【0005】

しかし、ジアゾニウム塩化合物を用いた記録材料は、化学的活性が高いため、低温であってもジアゾニウム塩化合物とカプラーとが徐々に反応するため、貯蔵寿命（シェルフライフ）が短いとの欠点がある。これに対する一つの解決手段として、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルで包含し、カプラーや水、塩基性化合物から隔離する方法が提案されている（例えば、非特許文献2参照。）。

#### 【0006】

また、感熱記録材料の応用分野の一つとして、多色感熱記録材料が注目されている。感熱記録による多色画像の再現は、電子写真記録方式やインクジェット方式に比べて難しいといわれてきたが、この点に関してはすでに、支持体上に電子供与性染料前駆体と顕色剤とを主成分とする感熱発色層またはジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と加熱時に反応して発色するカプラーとを含有する感熱発色層を2層以上積層することによって解決されている。しかし、このような多色の感熱記録材料において優れた色再現性を得るためには、マイクロカプセルの熱発色特性を高度に制御することが必須となる。

#### 【0007】

一方、電子供与性染料前駆体やジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に

包含させるには、一般に有機溶媒中にこれらの化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子の水溶液中（水相）に加えて乳化分散させる方法が多く用いられている。このとき、壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを有機溶媒相側（油相側）か水相側かの何れかに添加しておくことによって有機溶媒相（油相）と水相との界面に高分子壁を形成させ、マイクロカプセル化することができる（例えば、非特許文献3および4参照。）。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、ナイロンなど様々なものが使用可能である。この中でも、ポリウレアやポリウレタンは、ガラス転移温度が室温乃至200℃程度にあるためカプセル壁が熱応答性を示し、感熱記録材料を設計するのに好適である。

#### 【0008】

上記ポリウレタンあるいはポリウレア壁を有するマイクロカプセルの製法としては、例えば、以下の方法が従来から知られている。該方法によれば、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するか、または、乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物で重合させてカプセル壁を形成させることができる。

#### 【0009】

また、多色の感熱記録材料には、シアン、マゼンタおよびイエローの感熱記録層が設けられており、これらは異なった加熱温度の付与により印字されることから、通常の感熱記録材料の感熱記録層に比べ、更に優れた熱応答性が求められる。熱応答性に優れた感熱記録材料としては、例えば、マイクロカプセル壁が、1分子内に2個のイソシアネート基を有する特定の2官能イソシアネート化合物と、1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物とを用いて形成され、且つ、ジアゾニウム塩化合物を内包したマイクロカプセルを用いたものが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0010】

しかし、これら多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物で

重合させて形成したポリウレタンまたはポリウレア壁を有するマイクロカプセルを含有するマイクロカプセル組成物を用いた感熱記録材料は、保存時の経時にもなってマイクロカプセルの熱応答性が徐々に変化し、感熱記録材料の熱記録感度が変わってしまうといった問題がある。上述のように多色の感熱記録材料において優れた色再現性を発揮させるためには、マイクロカプセルの熱応答性を高度に制御することが必要であり、保存によってマイクロカプセルの熱応答性が変化してしまうと、発色濃度が変化し、優れた色再現性を発揮することができない。

**【0011】****【特許文献1】**

特開平7-88356号公報

**【非特許文献1】**

佐藤弘次ら著「画像電子学会誌」、第11巻、第4号、290～296頁、1982年、など

**【非特許文献2】**

宇佐美智正ら著「電子写真学会誌」、第26巻、第2号、115～125頁、1987年

**【非特許文献3】**

近藤朝士著「マイクロカプセル」、日刊工業新聞社、1970年

**【非特許文献4】**

近藤保ら著「マイクロカプセル」、三共出版、1977年

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題を解決するために以下の課題を解決することを目的とする。即ち、第1の本発明は、マイクロカプセルの経時に伴う熱感度の変化を抑制し、高度に熱応答性を制御することが可能なマイクロカプセル組成物を提供することを目的とする。また、第2の本発明は、経時にもなう熱記録感度の変化を抑制し、色再現性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とする。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

上記の課題は、下記の本発明のマイクロカプセルおよび感熱記録材料によって解決される。

<1> 活性水素を有する化合物とイソシアネート化合物とを重合して形成されるポリウレタンおよび／またはポリウレア壁を有するマイクロカプセルを含有するマイクロカプセル組成物であって、4族の遷移元素化合物を含有することを特徴とするマイクロカプセル組成物である。

#### 【0014】

<2> 前記4族の遷移元素化合物は、前記マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記<1>のマイクロカプセル組成物である。

#### 【0015】

<3> 前記4族の遷移元素化合物は、少なくともチタン化合物およびジルコニウム化合物のいずれかであることを特徴とする上記<1>または<2>のマイクロカプセル組成物である。

#### 【0016】

<4> 上記<1>～<3>のマイクロカプセル組成物を用いて形成した感熱記録層を有することを特徴とする感熱記録材料である。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

##### 《マイクロカプセル組成物》

本発明のマイクロカプセル組成物は、少なくとも活性水素を有する化合物とイソシアネート化合物とを重合して形成されるポリウレタンおよび／またはポリウレア壁を有するマイクロカプセル（以下「本発明におけるマイクロカプセル」という場合がある。）を含有し、さらに、4族の遷移元素化合物を含有することを特徴とする。本発明において上記4族の遷移元素化合物は、マイクロカプセルに内包されていてもよいし、マイクロカプセル壁に含まれていてもよいし、マイクロカプセルとは別にマイクロカプセル組成物中に含まれていてもよい。

#### 【0018】

本発明のマイクロカプセル組成物は、上記4族の遷移元素化合物を含むことで、本発明におけるマイクロカプセルの熱感度が経時にともなって変化するのを防



止することができ、マイクロカプセルの熱応答性を高度に制御した状態で維持することができる。

また、本発明のマイクロカプセル組成物は、(多色)感熱記録材料、感圧記録材料、感光感熱記録材料等に利用することができる。

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 【0019】

##### 《マイクロカプセル組成物》

本発明のマイクロカプセル組成物は、少なくとも本発明におけるマイクロカプセルと4族の遷移元素化合物とを含有し、その他必要に応じて、水溶性高分子、ラテックス、界面活性剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0020】

##### <4族の遷移元素化合物>

本発明のマイクロカプセル組成物は4族の遷移元素化合物を含有する。上記4族の遷移元素化合物としては、油溶性または水溶性のいずれかのものを用いることが好ましく、また、固体分散させて用いてもよい。

#### 【0021】

上記4族の遷移元素化合物としては、ジルコニウム化合物、チタン化合物、ハフニウム化合物が挙げられ、ジルコニウム化合物、チタン化合物が好ましく、ジルコニウム化合物が特に好ましい。具体的に、上記4族の遷移元素化合物としては、水溶性のジルコニウム化合物、油溶性のジルコニウム化合物、水溶性のチタン化合物、油溶性のチタン化合物が好ましく、油溶性のジルコニウム化合物、油溶性のチタン化合物がさらに好ましい。

#### 【0022】

上記水溶性および油溶性のジルコニウム化合物の好ましい例としては、例えば、 $ZrOCO_3$ 、 $ZrO(NO_3)_3$ 、 $ZrOSO_4$ 、 $ZrO(CH_3COO)_2$ 、 $(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 、 $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)_2$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_6H_9O_3)$ 、 $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)_2$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(OCOC_{17}H_{35})$ 等を挙げることができ、中でも $ZrO(NO_3)_3$ 、 $ZrOSO_4$ 、 $(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$

、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $ZrO(C_{18}H_{35}O_2)_2$ 、 $ZrO(C_{14}H_{27}O_2)_2$ 、 $ZrO(C_{12}H_{23}O_2)_2$ 、 $ZrO(C_8H_{15}O_2)_2$ を挙げることができる。

#### 【0023】

上記水溶性および油溶性のチタン化合物の好ましい例としては、 $(OH)_2Ti(C_3H_5O_3)_2$ 、 $(C_6H_{14}O_3N)_2Ti(C_3H_7O)_2$ 、 $(C_8H_{17}O)_2Ti(C_8H_{17}O_2)_2$ 、 $(C_3H_7O)_2Ti(C_6H_9O_3)_2$ 、 $Ti(C_5H_7O_2)_4$ 、 $(C_3H_7O)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OH)_2(OCO C_{17}H_{35})_2$ 、 $Ti(OH)_2(OCO C_{19}H_{39})_2$ 等を挙げることができる。

#### 【0024】

本発明のマイクロカプセル組成物において、上記4族の遷移元素化合物は上述のようにマイクロカプセルに内包されていてもよいし、マイクロカプセルとは別にマイクロカプセル組成物に含まれていてもよく、マイクロカプセル壁に含有されていてもよい。

#### 【0025】

本発明のマイクロカプセル組成物は、例えば、有機溶媒（油相）にジアゾニウム塩化合物等の芯物質やイソシアネート化合物を添加し、活性水素を有する化合物等を含む水相と混合して作製することができる。この際、上記4族の遷移元素が油溶性の場合は、有機溶媒（油相）に添加することが好ましく、この場合4族の遷移元素化合物はマイクロカプセルに内包またはマイクロカプセル壁に含有されることになる。また、上記4族の遷移元素化合物が水溶性の場合には、水相に添加するのが好ましく、この場合上記4族の遷移元素化合物はマイクロカプセルの外、即ちマイクロカプセルとは別にマイクロカプセル組成物に含まれることになる。

#### 【0026】

また、上記4族の遷移元素化合物を油相または水相に添加する際、水溶性の4族の遷移元素化合物はその反応性を含めた液安定性に留意する必要がある、油溶性の場合には、乳化分散した形で添加されるために分散安定性に留意する必要がある。

## 【0027】

本発明のマイクロカプセル組成物中の上記4族の遷移元素化合物の含有量は、イソシアネート化合物に対して0.05～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がさらに好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。上記4族の遷移元素化合物の含有量が0.05質量%未満であると、熱記録感度の抑制効果が少なくなる場合があり、20質量%を越えると、カプセルの着色、凝集が発生する場合があり好ましくない。

## 【0028】

## &lt;マイクロカプセル&gt;

本発明におけるマイクロカプセルは、活性水素を有する化合物とイソシアネート化合物とを重合してポリウレタンおよび／またはポリウレア壁が形成されたものである。ここで「ポリウレタンおよび／またはポリウレア壁」とは、ポリウレタンおよび／またはポリウレアを構成成分として含むマイクロカプセル壁を意味する。このようにイソシアネート化合物と活性水素を有する化合物との重合によって形成されたポリウレアまたはポリウレタン壁を有する本発明のマイクロカプセルは、熱感度が高く、発色成分を内包した際に高い発色性を示し、且つ生保存性（シェルフライフ）にも優れた特性を有する。

## 【0029】

上記反応に使用可能なイソシアネート化合物としては、分子内に2個以上の官能基を有する多官能イソシアネート化合物が挙げられる。例えば分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1,3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、

トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンおよび1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらの2官能イソシアネート化合物とエチレングリコール類、ビスフェノール類等の2官能アルコールやフェノール類との付加反応物も利用できる。

### 【0030】

また、分子内に3個以上のイソシアネート基を有する化合物の例としては、上記の2官能イソシアネート化合物を主原料とし、これらの3量体（ビューレットあるいはイソシヌレート）、トリメチロールプロパンなどのポリオールと2官能イソシアネート化合物の付加体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネート等も用いることができる。特に、キシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物を主原料としこれらの3量体（ビューレット或いはイソシヌレート）の他、トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたものが好ましい。これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（岩田敬治編、日刊工業新聞社発行、1987年）に記載されている。

### 【0031】

これらの中でも、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましく、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネートおよびキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートま

たはキシリレンー 1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましい。

これらのイソシアネート化合物は、1 種単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0032】

本発明におけるイソシアネート化合物の活性水素原子を有する化合物による重合は、例えば、分子内に 2 ケ以上の活性水素原子を有する化合物との反応で行なわれる。このような活性水素原子を有する化合物の例としては、例えば水の他、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン系化合物等、またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの内で特に水を用いて重合させることが好ましい。この結果としてポリウレタンおよび／またはポリウレア壁が形成される。

#### 【0033】

本発明のマイクロカプセル組成物は公知のマイクロカプセル形成方法を適宜選定することによって作製することができる。

具体的には、界面重合法や内部重合法が適している。上記カプセル形成方法の詳細、およびリアクタントの具体例等については、米国特許第 3, 726, 804 号、同第 3, 796, 669 号等の明細書に記載がある。カプセル壁材として、ポリウレア、ポリウレタンを用いる場合には、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第 2 物質（例えば、ポリオールやポリアミン）を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。なお、上記第 2 物質の添加を省略した場合もポリウレアを生成することができる。

#### 【0034】

本発明におけるマイクロカプセルの芯物質としては、ジアゾニウム塩化合物、電子供与性無色染料等を用いることができる。以下に、芯物質としてジアゾニウム塩を用いた本発明のマイクロカプセル組成物（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について述べる。

まず、ジアゾニウム塩は、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または

分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相を調製する。このとき、さらに上記 4 族の遷移元素化合物と壁材として上記イソシアネート化合物とが添加される。

#### 【0035】

前記油相の調製に際し、ジアゾニウム塩を溶解、分散してマイクロカプセルの芯の形成に用いる疎水性の有機溶媒としては、沸点 100～300℃の有機溶媒が好ましく、例えば、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等が挙げられる。これらは 2 種以上混合して用いてもよい。

#### 【0036】

カプセル化しようとするジアゾニウム塩の前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いるジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。上記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

#### 【0037】

このため、ジアゾニウム塩は、高沸点疎水性有機溶媒、低沸点溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、溶媒に対して 5 % 以上の溶解度を有していることが好ましい。また、水に対する溶解度は 1 % 以下が好ましい。

#### 【0038】

一方、水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、上記活性水素原子を有する化合物を添加し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散することによってマイクロカプセル組成物を調製することができる。該水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にするとともに、と同様に乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、さらに均一に乳化分散し安定化させるために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加し

てもよい。界面活性剤は公知の乳化用界面活性剤が使用可能である。界面活性剤を添加する場合の添加量としては、油相質量に対して0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

#### 【0039】

調製された油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における、水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0040】

前記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、もしくは低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが好ましい。

#### 【0041】

上記イソシアネート化合物の使用量としては、マイクロカプセルを感熱記録材料に用いる場合には、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12  $\mu\text{m}$ で、壁厚みが0.001～0.3  $\mu\text{m}$ となるように決定される。また、その分散粒子径としては、0.2～10  $\mu\text{m}$ 程度が一般的である。

#### 【0042】

水相中に油相を加えた乳化分散液中では、油相と水相との界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

#### 【0043】

水相中または油相の疎水性溶媒中に、さらにポリオールおよび／またはポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保

ち、あるいは、適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

#### 【0044】

これらのポリオールまたはポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

#### 【0045】

多価イソシアネート化合物、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

#### 【0046】

上記乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置の中から適宜選択して行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

#### 【0047】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩内包マイクロカプセルを得ることができる。

#### 【0048】

##### 《感熱記録材料》

本発明の感熱記録材料は上述の本発明のマイクロカプセル組成物を用いて形成した感熱記録層を有することを特徴とする。この際、本発明のマイクロカプセルはジアゾニウム塩化合物を芯物質として内包していることが好ましい。

以下、本発明の感熱記録材料について説明する。

#### 【0049】



### <感熱記録層>

本発明における感熱記録層は、発色成分を含み、該発色成分の発色反応によって所望の色画像を形成し得るように設計される。前記発色成分としては、特に制限はなく、従来から公知のものが好適に使用することができる。前記発色反応としては、例えば、ジアゾニウム塩化合物とカップラーとの発色反応、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との発色反応、などが好適に挙げられる。

#### 【0050】

(ジアゾニウム塩化合物)

前記感熱記録層が、前記ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカップラーとを含有する場合、該感熱記録層には、該ジアゾニウム塩化合物と該カップラーとの発色反応を促進する塩基性物質等を添加することが好ましい。

#### 【0051】

前記ジアゾニウム塩化合物は、下記一般式(A)で表される化合物であり、これらはAr部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができるものである。

一般式(A):  $Ar-N_2^+X^-$

前記一般式(A)において、Arは、アリール基を表す。X<sup>-</sup>は、酸アニオンを表す。

#### 【0052】

前記ジアゾニウム塩化合物の具体例としては、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、3-クロロ-4-ジオクチルアミノ-2-オクチルオキシベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)

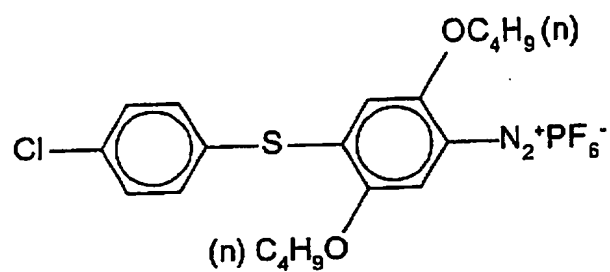
ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モロホリノベンゼンジアゾニウムなどの酸アニオン塩および下記ジアゾニウム塩化合物(D-1~5)が挙げられる。

これらの中でも、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩が特に好ましい。

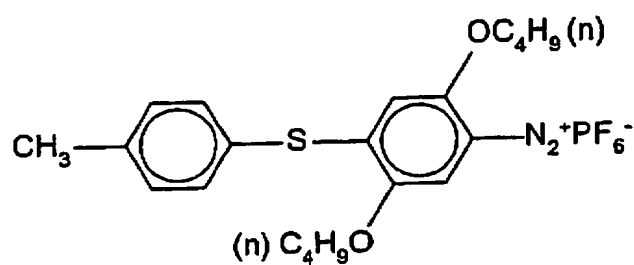
【0053】

【化1】

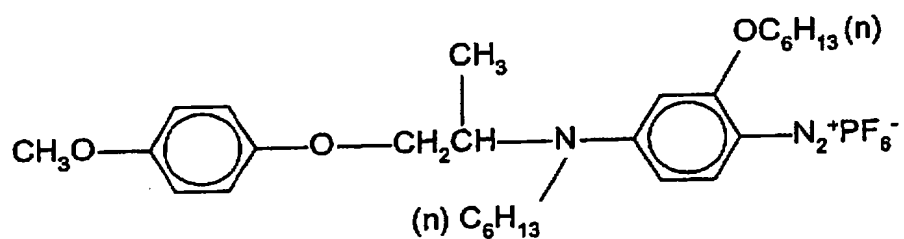
D-1



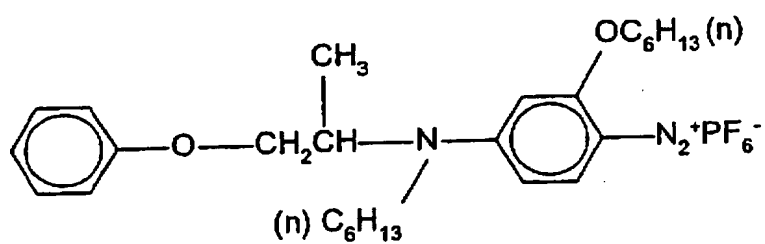
D-2



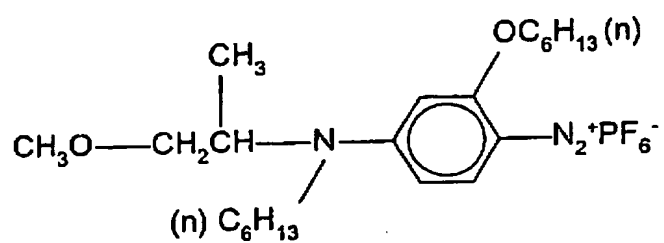
D-3



D-4



D-5



【0054】

これらのジアゾニウム塩化合物の中でも、300～400nmの波長の光により光分解する、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、上記具体例D-3～5に示すジアゾニウム塩化合物が特に好ましい。

なお、ここでいうジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長は、それぞれのジアゾニウム化合物を0.1～1.0g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗膜にしたものを分光光度計(Shimadzu MPS-2000)により測定したものである。

#### 【0055】

また、上記ジアゾニウム塩化合物は、油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取扱い性の点で常温で結晶状態のものが好ましい。上記ジアゾニウム塩化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0056】

本発明におけるジアゾニウム塩化合物の感熱記録層中の含有量としては、0.02～5g/m<sup>2</sup>が好ましく、発色濃度の点から0.1～4g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。

#### 【0057】

また、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させ、ジアゾニウム塩の安定化を図ることもできる。

#### 【0058】

上述の通り本発明における感熱記録材料は、本発明におけるマイクロカプセルに内包されたジアゾニウム塩化合物を含む感熱記録層を少なくとも一層有することが好ましい。

#### 【0059】

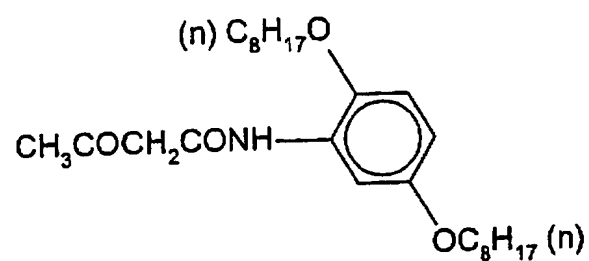
## (カプラー)

前記ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとしては、例えば、レゾルシン、フルルグルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラズロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラズロン、下記(C-1~6)に示す化合物、などが挙げられる。これらのカプラーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

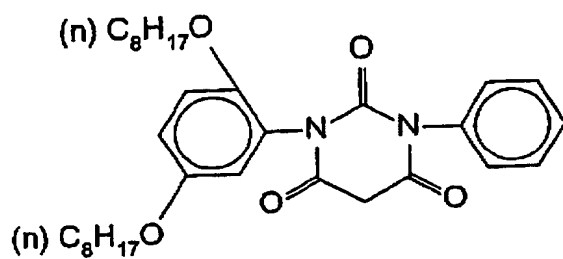
【0060】

【化2】

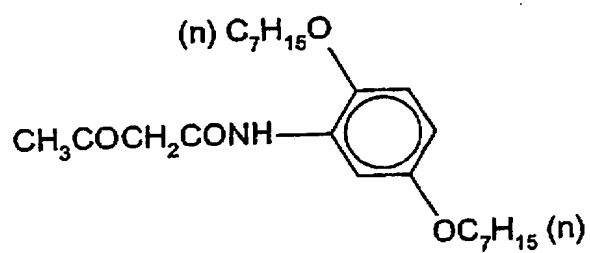
C-1



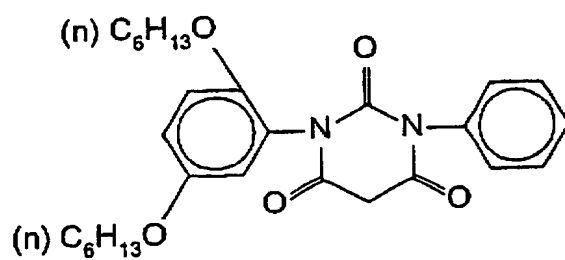
C-2



C-3



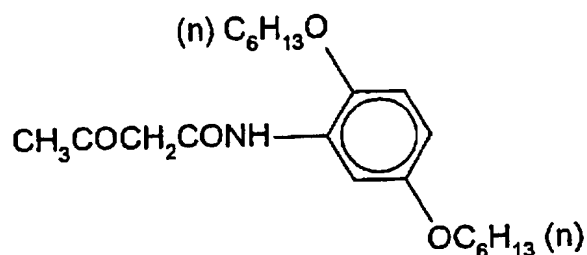
C-4



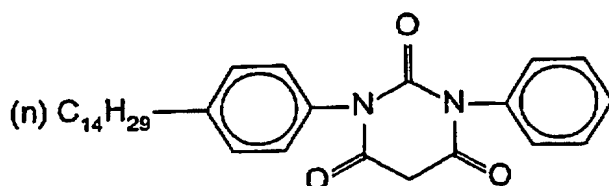
【0061】

## 【化3】

C-5



C-6



## 【0062】

上記カプラーは、例えば、水溶性高分子、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等によって固体分散して用いることもできる。特に好ましくは、予め水に難溶性または不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および／または水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いる態様である。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は  $1\ \mu\text{m}$  以下である。

前記カプラーの使用量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.1 ～ 30 質量部が好ましい。

## 【0063】

この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平 2-141279 号公報に記載の高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも、乳化分散物の乳化安定性の観点から、エステル類が好ましく、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記オイル同士、または他のオイルとの併用も可能である。

## 【0064】

前記有機溶剤に、さらに溶解助剤として、低沸点の補助溶剤を加えることもでき、該補助溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルおよびメチレンクロライド等を好適に挙げることができる。場合に応じて、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

## 【0065】

また、水相中に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができ、中でも、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

## 【0066】

また、水相中に含有させる界面活性剤としては、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤であって、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。該界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

## 【0067】

（電子供与性無色染料）

前記電子供与性無色染料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の物の中から適宜選択することができ、本発明においては電子供与性無色染料前駆体を用いることができる。

## 【0068】

前記電子供与性無色染料前駆体としては、例えば、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、発色濃度が高く有用な点で、トリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が好ましい。これらの例としては、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリ



ド（即ちクリスタルバイオレットラクトン）、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノ）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 3-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクトム、ローダミン-B-（p-クロロアニリノ）ラクトム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-（o-クロロアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン、などが挙げられる。

### 【0069】

上記電子供与性無色染料の感熱記録層中の含有量としては、0.05～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、発色濃度の点から0.1～4 g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。

### 【0070】

（電子受容性化合物）

また、前記電子受容性化合物も、特に制限はなく、目的に応じて公知の物の中から適宜選択することができる。前記電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル、などが挙げられる。これらの中でも、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が特に好まし

く、具体的には、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) プロパン (即ち、ビスフェノール A)、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (即ち、ビスフェノール P)、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル) プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) -2-エチルヘキサン、3, 5-ジ (α-メチルベンジル) サリチル酸およびその多価金属塩、3, 5-ジ (tert-ブチル) サリチル酸およびその多価金属塩、3-α, α-ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノールなどが特に好ましい。

#### 【0071】

上記電子受容性化合物の感熱記録層中の含有量としては、0.1~50 g/m<sup>2</sup>が好ましく、発色濃度の点から0.5~40 g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。

#### 【0072】

(有機塩基)

本発明の感熱記録材料においては、ジアゾニウム塩とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で、塩基性物質として有機塩基を加えることも好ましい態様である。

上記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられ、例えば、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを好適に挙げるこ

とができる。これらは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

### 【0073】

上記のうち、具体的には、N, N' -ビス (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス [3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス (3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3-( $\beta$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N-3-( $\beta$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス { [3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ] プロピルオキシ } ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-( $\beta$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4-ビス (3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ) ベンゼン、1, 8-ビス (3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ) ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

### 【0074】

上記有機塩基の使用量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

上記使用量が、0.1質量部未満であると、十分な発色濃度が得られなくなることがあり、30質量部を超えると、ジアゾニウム塩化合物の分解が促進されることがある。

### 【0075】

(発色助剤)

また、感熱記録層中には、上記有機塩基の他、発色反応を促進させる、即ち、低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画させる目的で、発色助剤を加えることもできる。ここで、発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは発色温度を制御する物質であり、カップラー、塩基性物質もしくはジアゾニウム塩等の

融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させうる作用により、ジアゾニウム塩、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい条件とするためのものである。

#### 【0076】

上記発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0077】

上記発色助剤には、熱融解性物質も含まれる。該熱融解性物質は、常温下では固体であって、加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾニウム塩、カプラー、あるいは、有機塩基等を溶解しうる物質である。具体的には、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等を挙げることができる。

#### 【0078】

(酸化防止剤)

本発明の感熱記録材料においては、熱発色画像の光および熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。

#### 【0079】

上記酸化防止剤については、例えば、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同第309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載されている。感熱もしくは感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。

## 【0080】

上記各種添加剤としては、例えば、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

## 【0081】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

## 【0082】

上記酸化防止剤、または各種添加剤の添加量としては、ジアゾニウム塩1質量部に対して、0.05~100質量部が好ましく、0.2~30質量部がより好

ましい。

上記酸化防止剤および各種添加剤は、マイクロカプセル中にジアゾニウム塩とともに含有させてもよいし、あるいは、固体分散物としてカプラー、塩基性物質およびその他の発色助剤とともに含有させてもよいし、乳化物にして適当な乳化助剤とともに含有させてもよいし、またはその両形態で含有させてもよい。また、酸化防止剤、または各種添加剤は、単独で用いてもよく、複数併用することもできる。さらに、保護層に含有させることもできる。

### 【0083】

上記酸化防止剤および各種添加剤は、必ずしも同一層に添加しなくてもよい。

上記酸化防止剤および／または各種添加剤を複数組合わせて用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ビンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、リン化合物、硫黄化合物のように構造的に分類し、互いに異構造のものを組合わせてもよいし、同一のものを複数組合わせることもできる。

### 【0084】

(遊離基発生剤)

画像記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を添加することができる。

上記遊離基発生剤としては、例えば、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。

該遊離基発生剤の添加量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.01～5 質量部が好ましい。

### 【0085】

(ビニルモノマー)

また、同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、「ビニルモノマー」と称する。）を用いることもできる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合（

ビニル基、ビニリデン基等)を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。

#### 【0086】

上記ビニルモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。該ビニルモノマーは、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.2～20 質量部の割合で用いる。

上記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾニウム塩と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

さらに、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することもできる。

#### 【0087】

(層構成)

上記感熱記録層は、有機塩基を含有する態様であることが好ましい。

感熱記録層の塗布は、公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。

また、塗布、乾燥後の感熱記録層の乾燥塗布量としては、2.5～30 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

#### 【0088】

感熱記録層の構成態様としては、特に限定されるものではなく、例えば、マイクロカプセル、カプラー、有機塩基等が全て同一層に含まれた、単一層よりなる態様であってもよいし、別層に含まれるような複数層積層型の態様であってもよい。また、支持体上に、特願昭59-177669号明細書等に記載の中間層を設けた後、感熱記録層を塗布形成した態様であってもよい。

#### 【0089】

さらに、後述するように、色相の異なる単色かつ単一の感熱記録層を複数層積層したフルカラー発色型の態様であってもよい。

#### 【0090】

(バインダー)

本発明の感熱記録材料において、感熱記録層、中間層または後述の保護層等の各層にはバインダーを含有することができ、該バインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等の中から適宜選択することができる。

#### 【0091】

上記水溶性高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等およびこれらの変性物等が挙げられる。

#### 【0092】

上記ラテックス類としては、例えば、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

中でも、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン誘導体、ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリル酸アミド誘導体等が好ましい。

#### 【0093】

また、感熱記録材料には顔料を含有させることもでき、該顔料としては、有機、無機を問わず公知のものが挙げられ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

#### 【0094】

また、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染



料、界面活性剤、紫外線吸収剤およびその前駆体等の各種添加剤を使用することもできる。

#### 【0095】

##### <保護層>

感熱記録材料においては、必要に応じて、感熱記録層上に保護層を設けてもよい。該保護層は、必要に応じて二層以上積層してもよい。

保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子化合物、およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類等が挙げられる。

#### 【0096】

上記水溶性高分子化合物は、架橋させることで、より一層保存安定性を向上させることもできる。該架橋剤としては、公知の架橋剤の中から適宜選択することができ、例えば、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物；グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類；硼酸、硼砂等の無機系架橋剤；ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

#### 【0097】

保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤等を使用することもできる。

保護層の塗布量としては、乾燥塗布量で  $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。その膜厚としては、 $0.2 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$  が好ましく

、0.5～2  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0098】

また、保護層を設ける場合には、該保護層中に公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含有させてもよい。

上記保護層は、支持体上に感熱記録層を形成する場合と同様、上述の公知の塗布方法により設けることができる。

#### 【0099】

##### <支持体>

感熱記録材料に使用可能な支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルム等を使用することができる。

#### 【0100】

支持体上には、カールバランスを補正する目的で、あるいは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよい。該バックコート層は、上記保護層と同様にして設けることができる。

#### 【0101】

さらに、必要に応じて、支持体と感熱記録層との間、あるいは、支持体の感熱記録層が設けられた側の表面にアンチハレーション層を、その裏側の表面にスベリ層、アンチスタチック層、粘着剤層等を設けることもできる。

また、支持体の裏面（感熱記録層が設けられない側の表面）に、接着剤層を介して剥離紙を組合わせてラベルの形態としてもよい。

#### 【0102】

上述のように、感熱記録層に本発明におけるマイクロカプセルに内包されたジアゾニウム塩化合物を用いることにより、高い発色濃度が得られるとともに、光定着を高速に行うことができる。この光定着速度の高速化により記録時間の短縮化が実現され、さらにジアゾニウム塩自身がその分解性に優れることから十分な定着効果が期待できる。従って、非画像部（地肌部）の着色による白色性の低下

を防止でき、濃度変動の少ない高コントラストな画像を得ることができる。即ち、記録材料としての安定性の向上と高速化の両立が実現できる。

さらに、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包することにより、記録材料としての長期での安定性をより高めることができる。

### 【0103】

#### ＜画像形成方法＞

感熱記録材料を用いた画像形成は、以下のような方法で行ってもよい。

即ち、例えば、感熱記録材料の感熱記録層が設けられた側の表面を、サーマルヘッド等の加熱装置により画像様に加熱印画することにより、感熱記録層の加熱部で、層中のポリウレアおよび／またはポリウレタンを含むカプセル壁が軟化して物質透過性となり、カプセル外のカプラーや塩基性物質（有機塩基）がマイクロカプセル内に浸入すると、画像様に発色して画像形成する態様の方法であってもよい。この場合、発色後、さらにジアゾニウム塩の吸収波長に相当する光を照射することにより（光定着）、ジアゾニウム塩が分解反応を起こしてカプラーとの反応性を失い、画像の定着を図ることができる。上述のように光定着を施すことにより、未反応のジアゾニウム塩は、分解反応を生じてその活性を失うため、形成した画像の濃度変動や、非画像部（地肌部）におけるステインの発生による着色、即ち、白色性の低下、該低下に伴う画像コントラストの低下を抑制することができる。

### 【0104】

光定着に用いる光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、これら光源の発光スペクトルが感熱記録材料中のジアゾニウム塩の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、高効率に定着しうる点で好ましい。

特に、本発明においては、照射される光の発光中心波長が、380～460 nmの光源を用いることが特に好ましい。

### 【0105】

また、光により画像様に書き込みを行い、熱現像して画像化する光書き込み熱現像型感熱記録材料として用いることもできる。この場合、印字印画過程を、上記のような加熱装置に代えてレーザ等の光源が担う。

## 【0106】

感熱記録材料においては、互いに発色色相の異なる感熱記録層を複数積層することにより、多色の感熱記録材料を構成することもできる。積層する感熱記録層としては、光分解性のジアゾニウム塩を含む感熱記録層が挙げられる。

上記多色の感熱記録材料については、特開平3-288688号公報、同4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号公報、同5-34860号公報、同5-194842号公報、特願平7-316280号公報等に記載がある。

## 【0107】

例えば、フルカラー感熱記録材料の層構成としては、以下のような態様で構成されていてもよい。但し、本発明においては、これに限定されるものではない。即ち、感光波長が異なる2種のジアゾニウム塩を、それぞれのジアゾニウム塩と熱時反応して異なった色相に発色させるカップラーとを組合わせて別々の層に含有させてなる、発色色相の異なる2層の感熱記録層（B層、C層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組合わせた感熱記録層（A層）とを積層したフルカラー感熱記録材料であってもよく、あるいは、上記2層の感熱記録層（B層、C層）と、これらとはさらに感光波長が異なるジアゾニウム塩および該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを組合わせた感熱記録層（A層）とを積層したフルカラー感熱記録材料であってもよい。

## 【0108】

具体的には、支持体側から、電子供与性無色染料および電子受容性化合物、あるいは、最大吸収波長が350nmより短いジアゾニウム塩および該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラー、を含有する第一の感熱記録層（A層）、極大吸収波長が360nm±20nmであるジアゾニウム塩および該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを含有する第二の感熱記録層（B層）、極大吸収波長が400±20nmであるジアゾニウム塩および該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを含有する第三の感熱記録層（C層）を、順次積

層して構成されていてもよい。

#### 【0109】

この場合において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選択することによりフルカラーの画像記録が可能となる。

フルカラー記録材料の層構成としては、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層してもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタ、またはイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層することが好ましい。

#### 【0110】

多色感熱記録材料の場合の記録方法としては、例えば、以下のようにして行うことができる。

まず、第三の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。次いで、 $400 \pm 20$  nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩を分解させる。次に、第二の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。この後、 $360 \pm 20$  nmの光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩を分解させる。最後に、第一の感熱記録層（A層）が発色するに十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。

#### 【0111】

本発明の感熱記録材料においては、上述のように多色の感熱記録材料とすることが好ましい。

上述のように、支持体面に直接積層される感熱記録層（A層）の発色機構としては、電子供与性染料と電子受容性染料との組合わせ、あるいは、ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時に反応して発色するカップラーとの組合わせに限られず、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反

応して脱離反応を生じて発色する発色系等のいずれであってもよい。この感熱記録層上にジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色するカップラーとを含有する感熱記録層を設けることにより多色感熱記録材料を構成することができる。

多色の感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐ目的で、各感熱記録層間に中間層を設けることもできる。

#### 【0112】

中間層は、ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0113】

本発明の感熱記録材料が、支持体上に光定着型感熱記録層を有する、多色の感熱記録材料である場合、必要に応じて、さらにその上層として光透過率調整層もしくは保護層、または光透過率調整層および保護層を設けることが望ましい。

光透過率調整層については、特開平9-39395号公報、同9-39396号公報、特願平7-208386号明細書等に記載されている。

#### 【0114】

光透過率調整層に、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を用いる場合には、定着に必要な波長領域の光を照射する前は、紫外線吸収剤として機能しないために高い光透過率を有するため、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させることができ、かつ可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障をきたすことはない。

#### 【0115】

一方、上記紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光定着（光照射によるジアゾニウム塩の光分解）に必要な波長領域の光を照射した後、該光により反応を起こし紫外線吸収剤として機能するようになる。この紫外線吸収剤により、紫外線領域の波長の光の大部分が吸収されてその透過率が低下し、感熱記録材料の耐光性を向上させることが可能となる。しかしながら、可視光線の吸収性はないため、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

#### 【0116】

光透過率調整層は、感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、中でも特に、感熱記録層と保護層との間に形成することが好ましい。また、光透過率調整層の機能を保護層に持たせ、兼用させてもよい。

#### 【0117】

##### 【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。尚、下記において特に限定のない限り「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

#### 【0118】

##### <フタル化ゼラチン水溶液の調製>

フタル化ゼラチン（商品名；#801ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）32部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.9143部、イオン交換水367.1部を混合し、40℃にて溶解し、フタル化ゼラチン水溶液を得た。

#### 【0119】

##### <アルカリ処理ゼラチン水溶液の調製>

アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）25.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、アルカリ処理ゼラチン水溶液を得た。

#### 【0120】

##### <イエロー感熱記録層液の調製>

（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製（本発明のマイクロカプセル組成物の調製））

酢酸エチル16.1部に、下記ジアゾニウム塩化合物（A）（最大吸収波長420nm）3.3部、下記ジアゾニウム塩化合物（B）（最大吸収波長420nm）1.1部、モノイソプロピルビフェニル4.8部、フタル酸ジフェニル4.8部およびジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオ

キサイド（商品名：ルシリン TPO，BASF ジャパン（株）製）0.4部を添加し、40℃に加熱して均一に溶解した。得られた混合液に、 $Ti(OC_3H_7)_4$ （4族の遷移元素化合物（油溶性）0.1部を添加し、均一に攪拌した。次にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物との混合物（商品名；タケネート D119N（50%酢酸エチル溶液），三井武田ケミカル（株）製）8.6部を添加し、均一に攪拌し混合液（I）を得た。

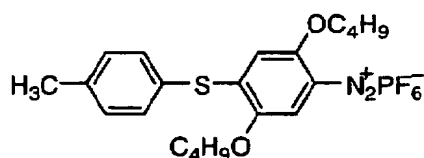
### 【0121】

別途、上記フタル化ゼラチン水溶液 58.6部にイオン交換水 16.3部、Scraph AG-8（50%；日本精化（株）製）0.34部を添加し、混合液（II）を得た。

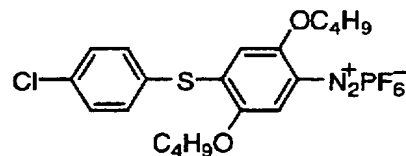
混合液（II）に混合液（I）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応をおこなった。この後、イオン交換樹脂アンバーライト IRA68（オルガノ（株）製）4.1部、アンバーライト IRC50（オルガノ（株）製）8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.51μmであった。

### 【0122】

#### 【化4】



ジアゾニウム化合物（A）



ジアゾニウム化合物（B）



## 【0123】

(カプラー化合物乳化液 (a) の調製)

酢酸エチル 33.0 部に下記カプラー化合物 (C) 9.9 部と、トリフェニルグアニジン (保土ヶ谷化学 (株) 製) 9.9 部、4, 4' - (m-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (商品名; ビスフェノール M (三井石油化学 (株) 製)) 16.8 部、3, 3', 3' - テトラメチル - 5, 5', 6, 6' - テトラ (1-プロピロキシ) - 1, 1' - スピロビスインダン 3.3 部、4 - (2-エチルヘキシルオキシ) ベンゼンスルホン酸アミド (マナック (株) 製) 15.6 部、4 - n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド (マナック (株) 製) 8.8 部、および、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (商品名バイオニン A-41-C, 70% メタノール溶液, 竹本油脂 (株) 製) 4.2 部とを溶解し、混合液 (III) を得た。

## 【0124】

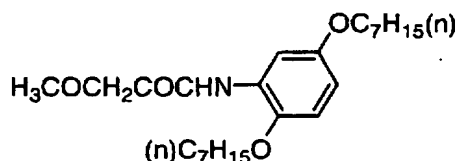
別途上記アルカリ処理ゼラチン水溶液 206.3 部にイオン交換水 107.3 部を混合し、混合液 (IV) を得た。

混合液 (IV) に混合液 (III) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が 26.5% になるように濃度調節をおこなった。得られたカプラー化合物乳化物の粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で測定) の結果、メジアン径で 0.21  $\mu$ m であった。

更に上記カプラー化合物乳化物 100 部に対して、SBR ラテックス (商品名 SN-307, 48% 液、住化エイビーエスラテックス (株) 製) を 26.5% に濃度調整したものを 9 部添加して均一に攪拌してカプラー化合物乳化液 (a) を得た。

## 【0125】

## 【化5】



## カプラー化合物 (C)

## 【0126】

(塗布液 (a) の調製)

上記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (a) および上記カプラー化合物分乳化液 (a) を、内包しているカプラー化合物／ジアゾニウム塩化合物の質量比が2.2/1になるように混合し、感熱記録層用塗布液 (a) を得た。

## 【0127】

&lt;マゼンタ感熱記録層液の調製&gt;

(ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (b) の調製)

酢酸エチル 15.1 部に、下記ジアゾニウム化合物 (D) (最大吸収波長 365 nm) 2.8 部、フタル酸ジフェニル 4.8 部、フェニル 2-ベンゾイロキシ安息香酸エステル 4.9 部および下記エステル化合物 (E) (商品名; ライトエステル TMP, 共栄油脂化学 (株) 製) 2.2 部およびドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (商品名パイオニン A-41-C 70% メタノール溶液, 竹本油脂 (株) 製) 0.1 部を添加し、加熱して、均一に溶解した。該混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノール A 付加物との混合物 (商品名; タケネート D119N (50% 酢酸エチル溶液), 三井武田ケミカル (株) 製) 2.5 部とキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物 (商品名; タケネート D110N (75% 酢酸エチル溶液), 三井武田ケミカル (株) 製) 6.8 部を添加し、均一に攪拌し混合液 (V) を得た。

## 【0128】

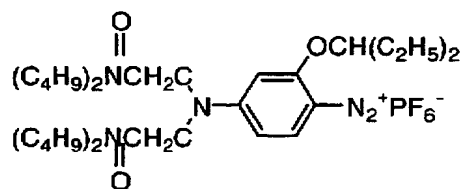
別途、上記フタル化ゼラチン水溶液 55.3 部にイオン交換水 21.0 部添加

、混合し、混合液 (VI) を得た。

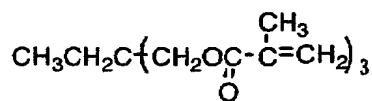
混合液 (VI) に混合液 (V) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 24 部を加え均一化した後、40℃ 下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら 3 時間カプセル化反応をおこなった。この後、イオン交換樹脂アンバーライト IRA 68 (オルガノ (株) 製) 4.1 部、アンバーライト IRC 50 (オルガノ (株) 製) 8.2 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が 20.0% になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (b) を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で測定) の結果、メジアン径で 0.42 μm であった。

【0129】

【化 6】



ジアゾニウム化合物 (D)



エステル化合物 (E)

【0130】

(カプラー化合物乳化液 (b) の調製)

酢酸エチル 36.9 部に下記カプラー化合物 (F) 11.9 部とトリフェニルグアニジン (保土ヶ谷化学 (株) 製) 14.0 部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール (商品名;ビスフェノール M (三井石油化学 (株) 製)) 21.0 部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン 7.0 部、3,3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン 3.5 部、下記化合物 (G) 3.5 部、リン酸トリクレジル 1.7 部、マレイン酸ジエチル 0.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (商品名パイオニン A-41-C, 7

0%メタノール溶液、竹本油脂（株）製）4.5部を溶解し、混合液（VII）を得た。

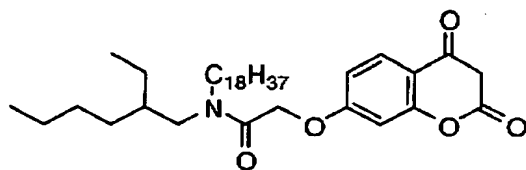
### 【0131】

別途アルカリ処理ゼラチン水溶液206.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液（VIII）を得た。

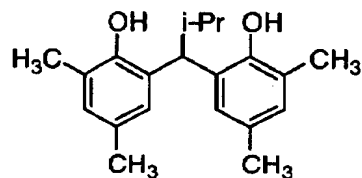
混合液（VIII）に混合液（VII）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が24.5%になるように濃度調節をおこない、カプラー化合物乳化液（b）を得た。得られたカプラー化合物乳化液の粒径は粒径測定（LA-700, 堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.22  $\mu\text{m}$ であった。

### 【0132】

#### 【化7】



カプラー化合物（F）



化合物（G）

### 【0133】

#### （塗布液（b）の調製）

上記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（b）および上記カプラー化合物分乳化液（b）を、内包しているカプラー化合物／ジアゾニウム塩化合物の質量比が3.5/1になるように混合した。さらに、ポリスチレンスルホン酸（一部水酸化カリウム中和型）水溶液（5%）をカプセル液量10部に対し、0.2部になるように混合し、感熱記録層用塗布液（b）を得た。

### 【0134】

#### ＜シアン感熱記録層液の調製＞

（電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液（c）の調製）

酢酸エチル 18.1 部に、下記電子供与性染料 (H) 7.6 部、1-メチルプロピルフェニルフェニルメタンおよび 1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物 (商品名; ハイゾール SAS-310、日本石油 (株) 製) 6.0 部、下記化合物 (I) (商品名; Irgaperm 2140 チバガイギー (株) 製) 10.0 部を添加し、加熱して、均一に溶解した。該混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物 (商品名; タケネート D110N (75% 酢酸エチル溶液), 三井武田ケミカル (株) 製) 7.2 部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート (商品名; ミリオネート MR-200, 日本ポリウレタン工業 (株) 製) 5.3 部とを添加し、均一に攪拌し混合液 (IX) を得た。

#### 【0135】

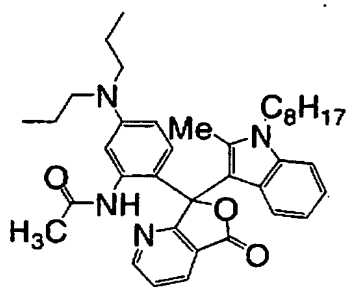
別途、上記フタル化ゼラチン水溶液 28.8 部にイオン交換水 9.5 部、Scraph AG-8 (50%; 日本精化 (株) 製) 0.17 部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (10% 水溶液) 4.3 部を添加混合し、混合液 (X) を得た。

混合液 (X) に混合液 (IX) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 50 部、テトラエチレンペンタミン 0.20 部を加え均一化し、65℃ 下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら 3 時間カプセル化反応をおこないカプセル液の固形分濃度が 33% になるように濃度調節しマイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で測定) の結果、メジアン径で 1.00  $\mu\text{m}$  であった。

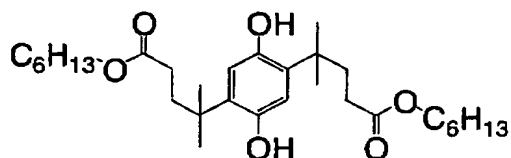
更に上記マイクロカプセル液 100 部に対して、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25% 水溶液 (商品名; ネオペレックス F-25、花王 (株) 製) 3.7 部と 4,4'-ビス(トリアジニルアミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン誘導体を含む蛍光増白剤 (商品名; Kaycol BXL, 日本曹達 (株) 製) 4.3 部とを添加して均一に攪拌してマイクロカプセル分散液 (c) を得た。

#### 【0136】

## 【化 8】



電子供与性染料 (H)



化合物 (1)

## 【0137】

(電子受容性化合物分散液 (c) の調製)

上記フタル化ゼラチン水溶液 11.3 部にイオン交換水 30.1 部、4,4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (商品名; ビスフェノール P、三井石油化学 (株) 製) 15 部、2%-2-エチルヘキシルコハク酸ナトリウム水溶液 3.8 部を加えて、ボールミルにて一晩分散した後、分散液を得た。この分散液の、固形分濃度は 26.6% であった。

上記分散液 100 部に、上記アルカリ処理ゼラチン水溶液 45.2 部加えて、30 分攪拌した後、分散液の固形分濃度が 23.5% となるようにイオン交換水を加えて電子受容性化合物分散液 (c) を得た。

## 【0138】

(塗布液 (c) の調製)

上記電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液 (c) および上記電子受容性化合物分散液 (c) を、電子受容性化合物/電子供与性染料前駆体の質量比が 10/1 になるように混合し、塗布液 (c) を得た。

## 【0139】

<中間層用塗布液の調製>

アルカリ処理低イオンゼラチン (商品名; #750ゼラチン, 新田ゼラチン (株) 製) 100.0 部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン (3.5%メタノール溶液, 大東化学工業所 (株) 製) 2.857 部、水酸化カルシウム 0.5 部、イオン交換水 521.643 部を混合し、50℃にて溶解し、中間層作製用ゼ

ラチン水溶液を得た。

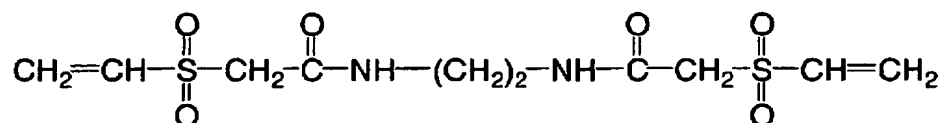
【0140】

上記中間層作製用ゼラチン水溶液10.0部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製、2.0%水溶液)0.05部、ホウ酸(4.0%水溶液)3.0部、ポリスチレンスルホン酸(一部水酸化カリウム中和型)水溶液(5%)0.19部、下記化合物(J)(和光純薬(株)製)の4%水溶液3.42部、下記化合物(J')(和光純薬(株)製)の4%水溶液1.13部、イオン交換水0.67部を混合し、中間層用塗布液とした。

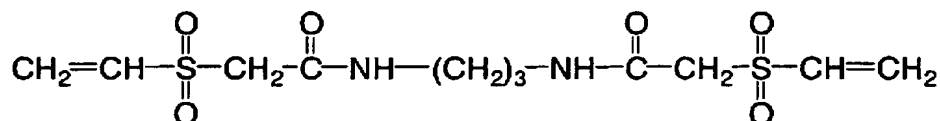
【0141】

【化9】

化合物(J)



化合物(J')



【0142】

<光透過率調整用塗布液の調製>

(紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製)

酢酸エチル71部に紫外線吸収剤前駆体として[2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-t-オクチルフェニル]ベンゼンスルホナート14.5部、2,2'-t-オクチルハイドロキノン5.0部、磷酸トリクレジル3.8部、α-メチルスチレンダイマー(商品名:MSD-100,三井化学(株)製)3.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオンA-41-C(70%メタノール溶液),竹本油脂(株)製)0.45部を溶解し均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシ

アネート／トリメチロールプロパン付加物（商品名；タケネートD110N（75%酢酸エチル溶液），三井武田ケミカル（株）製）54.7部を添加し、均一に攪拌し紫外線吸収剤前駆体混合液を得た。

#### 【0143】

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール（商品名：KL-318，クラレ（株）製）52部に30%磷酸水溶液8.9部、イオン交換水532.6部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液を調製した。

#### 【0144】

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液516.06部に上記紫外線吸収剤前駆体混合液を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて20℃の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水254.1部を加え均一化した後、40℃下で攪拌しながら3時間カプセル化反応をおこなった。この後、イオン交換樹脂アンバーライトMB-3（オルガノ（株）製）94.3部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が13.5%になるように濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で $0.23 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。このカプセル液859.1部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス（商品名：SN-307，（48%水溶液），住友ノーガタック（株）製）2.416部、イオン交換水39.5部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。

#### 【0145】

（光透過率調整層用塗布液の調製）

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000部、界面活性剤（商品名：メガファックF-120，5%水溶液，大日本インキ化学工業（株））5.2部、4%水酸化ナトリウム水溶液7.75部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製，2.0%水溶液）73.39部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

#### 【0146】

<保護層用塗布液の調製>



## (保護層用ポリビニルアルコール溶液の調製)

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合物 (商品名: EP-130, 電気化学工業 (株) 製) 160部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステルとの混合液 (商品名: ネオスコア CM-57, (54%水溶液), 東邦化学工業 (株) 製) 13.11部、イオン交換水 3832部を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

## 【0147】

## (保護層用顔料分散液の調製)

硫酸バリウム (商品名: BF-21F, 硫酸バリウム含有量93%以上, 堺化学工業 (株) 製) 8部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤 (商品名: ポイズ 532A (40%水溶液), 花王 (株) 製) 0.2部、イオン交換水 11.8部を混合し、ダイノミルにて分散して硫酸バリウム分散液を調製した。この分散液は粒径測定 (LA-910, 堀場製作所 (株) 製で測定) の結果、メジアン径で0.15  $\mu\text{m}$ 以下であった。

上記硫酸バリウム分散液 45.6部に対し、コロイダルシリカ (商品名: スノーテックス O (20%水分散液)、日産化学 (株) 製) 8.1部を添加して目的の保護層用顔料分散液を得た。

## 【0148】

## (保護層用マット剤分散液の調製)

小麦澱粉 (商品名: 小麦澱粉 S, 新進食料工業 (株) 製) 220部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水分散物 (商品名: PROXEL B, D, I, C, I (株) 製) 3.81部、イオン交換水 1976.19部を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得た。

## 【0149】

## (保護層用塗布液の調製)

上記保護層用ポリビニルアルコール溶液 1000部に界面活性剤 (商品名: メガファック F-120, 5%水溶液, 大日本インキ化学工業 (株)) 40部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン) ブチルスルホン酸ナトリウム (三協

化学(株)製、2.0%水溶液)50部、上記保護層用顔料分散液49.87部、上記保護層用マツト剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名:ハイドリンF115, 20.5%水溶液, 中京油脂(株)製)48.7部、イオン交換水280部を均一に混合し保護層用塗布液を得た。

### 【0150】

<支持体の作製>

(下塗り層用塗布液の調製)

酵素分解ゼラチン(平均分子量:10000、PAGI法粘度:1.5mPa・s(15mP)、PAGI法ゼリー強度:20g)40部をイオン交換水60部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途水膨潤性の合成雲母(アスペクト比:1000、商品名:ソマシフME100, コープケミカル社製)8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が2.0 $\mu$ mの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

### 【0151】

40℃の40%上記下塗り層用ゼラチン水溶液100部に、水120部およびメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、5%上記雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして液温を35℃から40℃に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤7.3部を加えて下塗り層用塗布液(5.7%)を調製し、下塗り用塗布液を得た。

### 【0152】

(下塗り層付き支持体の作製)

LBPS50部とLBPK50部とからなる木材パルプをディスクリファイナーによりカナデイアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、硫酸アルミニウム1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し長網抄紙機により坪量114g/m<sup>2</sup>の原紙を抄造し、カレンダー処理を施して厚み100 $\mu$ m

に調整した。

### 【0153】

次に原紙の両面にコロナ放電処理を施した後、溶融押し出し機を用いてポリエチレンを樹脂厚  $36\ \mu\text{m}$  となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（この面を「ウラ面」と称する。）。次に上記樹脂層を形成した面とは反対側に溶融押し出し機を用いてアナターゼ型二酸化チタンを 10% および微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚  $50\ \mu\text{m}$  となるようにコーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した（この面を「オモテ面」と称する）。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理を施した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（商品名；アルミナゾル 100、日産化学工業（株）製）／二酸化珪素（商品名；スノーテックス O、日産化学工業（株）製）＝1／2（質量比）を水に分散させて乾燥後の質量で  $0.2\ \text{g}/\text{m}^2$  塗布した。次にオモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理を施した後、上記下塗り層用塗布液を雲母の塗布量が  $0.26\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布し、下塗り層付き支持体を得た。

### 【0154】

#### <各感熱記録層用塗布液の塗布>

上記下塗り層付き支持体の表面に、下から、上記感熱記録層用塗布液（c）、上記中間層用塗布液（中間層 A 用塗布液）、上記感熱記録層用塗布液（b）、上記中間層用塗布液（中間層 B 用塗布液）、上記感熱記録層用塗布液（a）、上記光透過率調整層用塗布液、上記保護層用塗布液の順に 7 層同時に連続塗布し、 $30^\circ\text{C}$ ・湿度 30%、および  $40^\circ\text{C}$ ・湿度 30% の条件でそれぞれ乾燥して多色の感熱記録材料を得た。

この際上記感熱記録層用塗布液（a）の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム化合物（A）の塗布量が固形分塗布量で  $0.117\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように調整し、同様に上記感熱記録層用塗布液（b）の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム化合物（D）の塗布量が固形分塗布量で  $0.206\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように調整し、同様に上記感熱記録層用塗布液（c）の塗布量は液中に含まれる電子供与性染料（H）の塗布量が固形分塗布量で  $0.355\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように調整して塗布をおこなった。

## 【0155】

また、上記中間層 B 用塗布液は固形分塗布量が  $2.39 \text{ g/m}^2$ 、上記中間層 A 用塗布液は固形分塗布量が  $3.34 \text{ g/m}^2$ 、上記光透過率調整層用塗布液は固形分塗布量が  $2.35 \text{ g/m}^2$ 、保護層用塗布液は固形分塗布量が  $1.39 \text{ g/m}^2$  となるように塗布をおこなった。

## 【0156】

## [実施例 2]

実施例 1 の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられた  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  0.1 部を、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ （油性）0.1 部に代えた以外は実施例 1 と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で  $0.50 \mu\text{m}$  であった。

## 【0157】

## [実施例 3]

実施例 1 の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられた  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  0.1 部を、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ （油性）0.1 部に代えた以外は実施例 1 と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で  $0.51 \mu\text{m}$  であった。

## 【0158】

## [実施例 4]

実施例 1 の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられた  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  0.1 部を、 $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ （油性）0.1 部に代えた以外は実施例 1 と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で  $0.49 \mu\text{m}$  であった。

## 【0159】

## [実施例5]

実施例1の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられたTi（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>4</sub>0.1部を、Zr（CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（油性）0.1部に代えた以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.50 μmであった。

## 【0160】

## [実施例6]

実施例1の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられたTi（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>4</sub>0.1部を添加する代わりに、Ti（OH）<sub>2</sub>（CH<sub>3</sub>CHOHCOO）<sub>2</sub>（水溶性）0.1部を混合液（II）に添加した以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.51 μmであった。

## 【0161】

## [比較例1]

実施例1の（ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製）において用いられたTi（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>4</sub>0.1部を、添加しなかった以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル組成物を調製し、多色の感熱記録材料を得た。尚、得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.46 μmであった。

## 【0162】

## 《評価》

上記より得られた多色の感熱記録材料に対して下記の条件で強制劣化処理をおこない、下記の手順で処理前と後ろとの発色濃度を測定して、感熱記録材料の濃度変化を評価した。結果を下記表1に示す。

## 【0163】

(1) 強制劣化処理

感熱記録材料を、5 0℃－相対湿度 6 0 %の環境条件に調整した恒温恒湿槽中に 7 日間放置して強制劣化処理をおこなった。

【 0 1 6 4 】

(2) 発色濃度の測定

強制劣化処理前および強制劣化処理後の感熱記録材料について、2 3℃－相対湿度 5 0 %の環境条件下で 2 4 時間調湿した後に、N C 3 7 0 D（富士写真フイルム（株）製）を用いて、イエローのステップウェッジパターンを印画した。その後画像の中間調部および地肌部の光学反射イエロー濃度を、X－r i t e 濃度計で測定した。

【 0 1 6 5 】

【表 1】

	4族の遷移元素化合物	濃度変化					
		画像部			地肌部		
		処理前	処理後	処理後	処理前	処理後	処理後
実施例 1	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0.73	0.70	0.70	0.07	0.10	0.10
実施例 2	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$	0.72	0.69	0.69	0.07	0.11	0.11
実施例 3	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	0.73	0.70	0.70	0.07	0.10	0.10
実施例 4	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$	0.73	0.68	0.68	0.07	0.10	0.10
実施例 5	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$	0.72	0.69	0.69	0.07	0.11	0.11
実施例 6	$\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$	0.71	0.69	0.69	0.06	0.10	0.10
比較例 1	なし	0.70	0.52	0.52	0.06	0.12	0.12

## 【0166】

表1からわかるように、4族の遷移元素化合物を含有する本発明のマイクロカプセル組成物を用いて作製した本発明の感熱記録材料は、強制劣化処理にともなう発色濃度変化が少なく、優れた色再現性を示し、保存安定性に優れていた。

## 【0167】

## 【発明の効果】

第1の本発明によれば、マイクロカプセルの経時に伴う熱感度の変化を抑制し、高度に熱応答性を制御することが可能なマイクロカプセル組成物を提供することができる。また、第2の本発明によれば、経時にともなう熱記録感度の変化を

抑制し、色再現性に優れた感熱記録材料を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マイクロカプセルの経時に伴う熱感度の変化を抑制し、高度に熱応答性を制御することが可能なマイクロカプセル組成物およびこれを用いた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 活性水素を有する化合物とイソシアネート化合物とを重合して形成されるポリウレタンおよび／またはポリウレア壁を有するマイクロカプセルを含有するマイクロカプセル組成物であって、4族の遷移元素化合物を含有することを特徴とするマイクロカプセル組成物およびこれを用いた感熱記録材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 0 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社